

УДК 666.6

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛКОКСИДА КРЕМНИЯ И ЭТИЛСИЛИКАТА ЭТС-32 И ГЕЛЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

© Д-р техн наук Г.Д. Семченко, И.Ю. Шутеева, Е.Е. Старолат, О.Н. Борисенко, И.Н. Рожко, В.Н. Николаенко, Ю.В. Дудник, И.Ю. Рябков\*, В.В. Повшук\*\*

НТУ«ХПИ», г. Харьков, Украина

\* Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

\*\* ООО «ПО«Запорожспецогнеупор», г. Запорожье, Украина



**Семченко Г.Д.**  
профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ»

В работе представлены результаты влияния температуры и механических нагрузок на превращение аморфного кремнезема алкоксида кремния и гелей на его основе. Показано, что при термообработке гелей нанореактором для синтеза наноразмерных новообразований служат полости β-кристобалита, механохимические реакции сопровождаются образованием в модифицированных порошках α-кварца и β-кристобалита, полости которых также являются местом синтеза этих новообразований.

**Ключевые слова:** золь-гель, механоактивация, термообработка, β-кристобалит, α-кварц, нанореактор.

In work results of influence of temperature and mechanical loadings on transformation amorphous кремнезема alkoxide silicon and gels on its basis are presented. It is shown that at heat treatment of gels nanoreactors for synthesis nano-sized new growths cavities β-cristobalita serve, mechanochemical reactions are accompanied by formation in the modified powders of α-quartz and β-cristobalita which cavities also are a place of synthesis of these new growths.

**Keywords:** zol-gel, mechanical activation, heat treatment, β-cristobalite, α-quartz, nanoreactor.



**Шутеева И.Ю.**

Создание конструкционных композиционных материалов и покрытий с заданными свойствами характерно для современного материаловедения. Особые возможности конструирования структуры керамических матриц путем исключения силикатных прослоек между зернами наполнителя и создания межзеренных границ из синтезирующихся новообразований в виде наночастиц или нитевидных кристаллов представляются при использовании в технологии керамики алкоксида кремния и его производных. В разработанных нами технологиях алкоксид кремния и этилсиликат применяют при механохимической активации порошков тугоплавких соединений при их модифицировании при измельчении с этими добавками, а также в виде золь-гель связующих. Измельчение сопровождается различными механо-химическими процессами [1], среди которых наиболее значимым является ускорение химических реакций взаимодействия компонентов, источником которых есть именно алкоксид кремния или его

производные, приводящие к низкотемпературному синтезу тугоплавких соединений благодаря созданию в кластерах нанореакторов для синтеза заданных фаз в отличие от известных технологий.

Создание керамических материалов на основе порошков тугоплавких соединений с высокими показателями прочности и трещиностойкости обеспечивается [2, 3] путем модифицирования этих порошков алкоксидом кремния. Установлено [4], что в результате пиролиза алкоксида кремния и термодеструкции гелей при высоких скоростях нагревания образуется аморфный кремнезем, в том числе с захваченными в его структуру этильными и этоксильными группами, которые являются источником углеродных клатратов —CH<sub>3</sub>. При термообработке аморфный SiO<sub>2</sub> кристаллизуется в одну из его полиморфных модификаций, которые впоследствии могут образовывать эвтектики с компонентами шихт в процессе спекания. Расплав, с одной стороны, способствует спеканию порошков тугоплавких наполнителей, с дру-

гой стороны, увеличивает хрупкость материала. Поэтому важно знать при каких температурах могут образовываться расплавы, чтобы снизить температуру спекания, в том числе при горячем прессовании. Однако количество образующегося расплава должно быть минимальным, чтобы исключить силикатные прослойки между зернами наполнителя.

Спекание тугоплавких порошков SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  зависит от характера физико-химических процессов взаимодействия компонентов шихты и температуры термообработки. Характер расплава, появляющегося при ГП, и температура его образования влияют на уплотнение материала. Обеспечение достаточного пластического течения при ГП и образование расплава при более низких температурах способствует не только лучшему уплотнению материала, но и снижает энергозатраты на этот процесс. Образование расплава при других видах формования и спекания SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  материалов не только улучшает спекание, снижает температуру спекания, но является толчком к синтезу нитевидных кристаллов SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в матрицах [5]. Источником наноразмерных частиц и волокон могут быть наноразмерные углеродные прекурсоры. Их появлению может способствовать модификация порошков тугоплавких соединений SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  элементоорганическими веществами, при механо-химических превращениях которых возникают радикалы ( $-\text{CH}_3$ ), являющиеся источником атомарного углерода [6].

Силикаты представляют собой производные от орто- и метакремниевых кислот. Их слоистые структуры состоят из кремнекислородных тетраэдров. В структурах разных кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$  кремнекислородные тетраэдры в направлении осей симметрии высшего порядка (тетрагональной или гексагональной) имеют сквозные каналы, поперечные размеры которых превышают размеры самих тетраэдров. Именно это обуславливает диффузию примесей по каналам, параллельным этим осям симметрии [8], именно они становятся нанореакторами для синтеза новообразований.

В связи с тем, что при модифицировании порошков тугоплавких соединений ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , графита, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  и др.) в процессе механоактивации наблюдали синтез  $\beta$ -SiC [6] из алкоксида кремния (ТЭОС) и этилсиликата (ЭТС-32), важно было определить, какие фазы  $\text{SiO}_2$  начи-

нают кристаллизоваться из аморфного кремнезема этой кремнеорганики и при каких условиях, предположить какие же структуры в большей степени благоприятны для образования клатратов (соединений внедрения) радикалов ( $-\text{CH}_3$ ) в  $\text{SiO}_2$ , какая модификация  $\text{SiO}_2$  более благоприятна в качестве нанореактора.

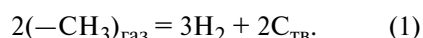
Структура  $\alpha$ -кварца относится к тригонально-трапецеэдрическому классу пространственной группы симметрии. Кремний-кислородные тетраэдры в структуре  $\alpha$ -кварца не совсем правильные: расстояние Si—O равны 1,597 и 1,617 Å, а расстояние O—O изменяется от 2,604 до 2,640 Å. Угол  $\angle \text{Si—O—Si}$  равняется 142 [7]. При температуре 573 °C  $\alpha$ -кварц претерпевает обратное превращение в  $\beta$ -кварц. Решетка  $\beta$ -кварца в результате незначительного смещения тетраэдров имеет теперь ось симметрии 6 порядка, а сквозные полости при этом становятся больших размеров.

Кристаллическая решетка  $\beta$ -кристобалита более «открытая», чем решетка кварца, которая обладает более высокой симметрией [7]. Она построена также из кремнекислородных тетраэдров, которые соединены общими вершинами, угол  $\angle \text{Si—O—Si}$  при этом близок к 180.

При переходе любой модификации  $\text{SiO}_2$  в стеклообразное состояние относительно атома кремния полностью сохраняется ближний порядок, в связи с изотропностью стекла дальний порядок не сохраняется. По данным авторов [8, 9], угол  $\angle \text{Si—O—Si}$  в стеклах составляет от 144 до 150. Ориентация тетраэдров стекла больше напоминает ориентацию их в  $\alpha$ -кварце, чем в  $\beta$ -кварце. Расплав же представляет собой неупорядоченную сетку кремнийкислородных тетраэдров [10] и его плотность близка к плотности  $\beta$ -кристобалита. При этом считают, что расплав относится, также как и гели, к надмолекулярным изомерам типа  $\beta$ -кристобалита.

Механохимическая обработка порошков тугоплавких соединений с участием алкоксида кремния или этилсиликата ЭТС-32 представляет интерес потому, что она сопровождается повышением давления и температуры в результате механодеструкции исходных модифицирующих веществ — алкоксида кремния или ЭТС-32 — и продуктов их превращения. Механодеструкция высокомолекулярных веществ подобна нашим модификаторам сопровождается разрывом межатомных связей по свободно-радикальному механизму [1].

Исследования [4] показали, что образовавшиеся радикалы ( $-\text{CH}_3$ ) при механо-деструкции алкоксида кремния и этилсиликата являются источником атомарного углерода для низкотемпературного синтеза наноразмерного  $\beta$ -SiC, так как в результате рекомбинации этого радикала образуется атомарный углерод по реакции:



Радикалы ( $-\text{CH}_3$ ) образуют соединения внедрения в аморфном  $\text{SiO}_2$ , в который превращается гелевый кластер  $\beta$ -кристобалитовой структуры при воздействии тепла. Переход гелевого кластера в аморфный  $\text{SiO}_2$  установлен методом ДТА при температуре  $220^\circ\text{C}$  (рис. 1). Радикалы ( $-\text{CH}_3$ ) входят в полости решеток  $\text{SiO}_2$ . Причем полости в аморфном кремнеземе значительно больше, чем в кристаллических модификациях  $\text{SiO}_2$ , что облегчает образование соединений включения.

Микроструктура аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2$  подобна таковой для низкоплотных модификаций кристаллического  $\text{SiO}_2$  [8, 9], т. е. параметры межатомных связей в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  — основных структурных элементов аморфного кремнезема — достаточно близки межатомным расстояниям  $\text{Si}-\text{O}$  и углам связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в кристаллических диоксидах кремния. Пространственное распределение тетраэдров в объеме аморфной фазы часто описывают в так называемой модели бесконечной неупорядоченной сети, согласно

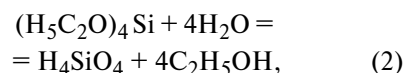
которой в  $\text{SiO}_2$  определен ближний порядок — тетраэдры  $\text{SiO}_4$  соединены между собой мостиковыми атомами кислорода. Углы мостиковых связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  варьируются в широком интервале, определяя характер «промежуточного порядка». Дальний порядок в аморфном  $\text{SiO}_2$  отсутствует. Одним из вариантов возможного «промежуточного» порядка рассматриваются кольца, звеньями которых являются  $\text{SiO}_4$  группировки в количестве от 3 до 7. Считается, что наиболее вероятно формирование 6-звенных колец, которые значительно устойчивее колец наименьшего размера, включающие три сиботаксические группы  $\text{SiO}_4$ . Другие авторы [10] считают, что  $\text{SiO}_4$  кольца являются «дефектами упаковки» аморфного  $\text{SiO}_2$ . Наличие именно таких дефектов способствует, как они отмечают, росту химической активности аморфной фазы. Предполагают, что именно  $\text{SiO}_4$  кольца могут выступать как активные центры поверхности аморфного  $\text{SiO}_2$ .

Наличие дефектных структур компонентов взаимодействия способствует снижению температуры синтеза новых фаз.

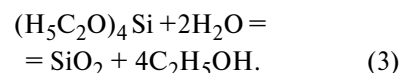
Для низкотемпературного синтеза заданной фазы двухкомпонентного состава важно использовать аморфные составляющие, которые, как известно, проще всего получать раствором методом, в первую очередь, золь-гель методом.

При использовании в качестве исходного вещества этилсиликата можно получить  $\text{SiO}_2$  аморфной и кристаллической структуры после термообработки гелей разного состава.

Поликремниевые кислоты в процессе гидролиза ЭТС образуются при содержании гидролизующего агента ( $\text{H}_2\text{O}$ ) больше стехиометрической нормы:

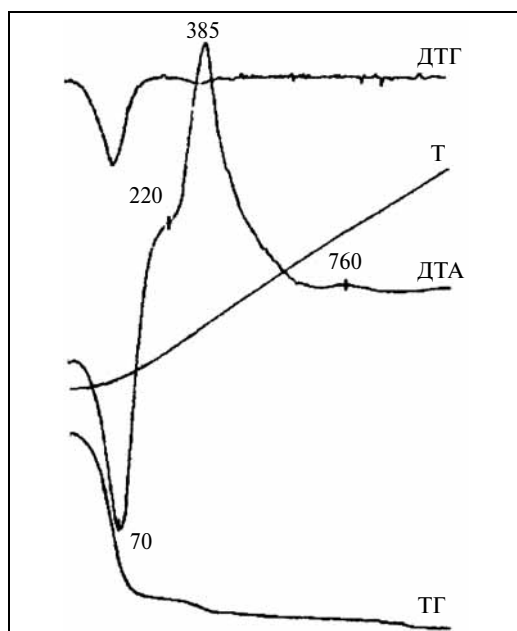


при соблюдении стехиометрического соотношения между алкоксидом кремния и водой образуется коллоидный кремнезем:



Исходя из того, что  $\text{SiO}_2$  имеет разные источники происхождения (поликремниевая кислота или коллоидный кремнезем), его энергетический потенциал и природа будут различны, и, следовательно, различ-

Рис. 1.  
Дериватограммы геля  
ЭТС-32/80 при нагреве  
10 град/мин



ными будут степень аморфности и их кристалличность, а также реакционная способность. Отсюда вытекает, что варьируя условия гидролиза и термообработки, можно регулировать физико-химические свойства этих структур.

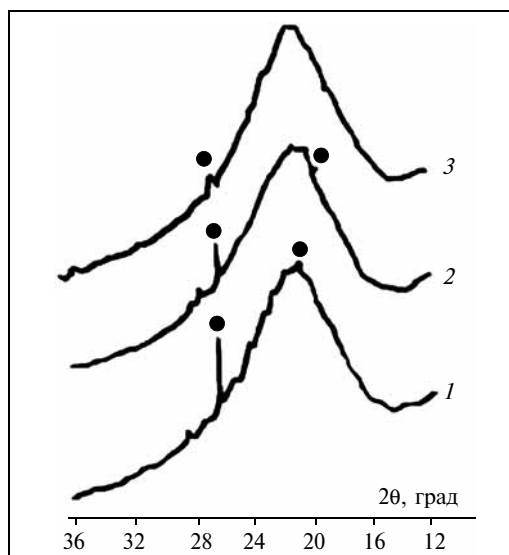
Целью данной работы является исследование структуры и степени кристалличности  $\text{SiO}_2$  гелей, полученных гидролизом этилсиликата в кислой среде разным количеством воды, после термообработки их при разных температурах с разными скоростями подъема температур.

В качестве исходного вещества использовали ЭТС-32 и ТЭОС производства ОАО «Кремнийполимер» (г. Запорожье), в качестве катализаторов гидролиза 0,8 %  $\text{HCl}$  или 0,6 %  $\text{HNO}_3$ . Гели сушили в естественных условиях, потом измельчали до размера частиц менее 60 мкм и термооббатывали при разных скоростях подъема температур. Термообработку осуществляли на дериватографах ОД-103. По ДТА кривым рассчитывали энергию активации процесса термодеструкции гелей. Структуру и фазовый состав термообработанных гелей исследовали на ДРОН-3. Исходный ЭТС-32 и ТЭОС для исследований заливали в тигель, после отверждения проводили ДТА исследования. Гели разных составов термооббатывали по заданным режимам, после чего исследовали рентгенографически.

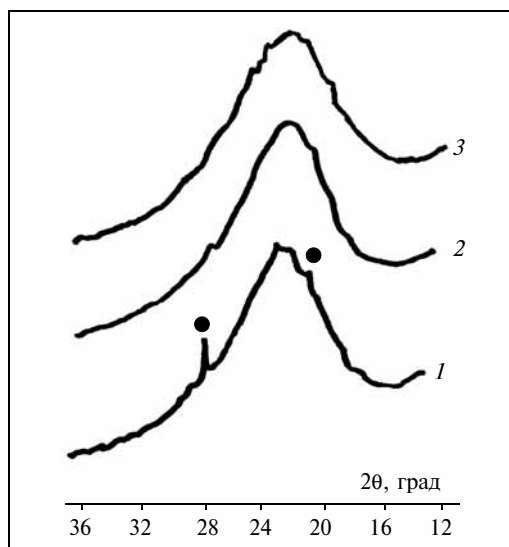
Энергию активации эндотермических и экзотермических процессов рассчитывали согласно общепринятой методике [11].

Для модифицирования порошков тугоплавких соединений в процессе измельчения можно использовать различные кремнийорганические добавки. Как указывалось, нами использовался чистый тетраэтоксисилан (алкоксид кремния) и этилсиликат. Физико-химические превращения ТЭОС и ЭТС при термообработке важны тем, что можно предположить, что при механохимическом воздействии на эти вещества происходят превращения, подобные превращениям при термообработке.

Нами установлено, что при термообработке как алкоксида кремния, так и этилсиликата ЭТС-32 из аморфного кремнезема образуется одна и та же кристаллическая фаза —  $\alpha$ -кварц. При этом  $\text{SiO}_2$ , образовавшийся в результате пиролиза алкоксида кремния, остается аморфным до более высоких температур, чем в результате термодеструкции компонентов, составляющих этилсиликат ЭТС-32 (рис. 2).



**Рис. 2.** Дифрактограммы термообработанных исходных тетраэтоксисилана и этилсиликата ЭТС-32 при разных скоростях нагрева: 1 — ЭТС-32, 10 град/мин, 1000 °C; 2 — ЭТС-32, 20 град/мин, 1000 °C; 3 — ТЭОС, 10 град/мин, 1000 °C; ● — кварц



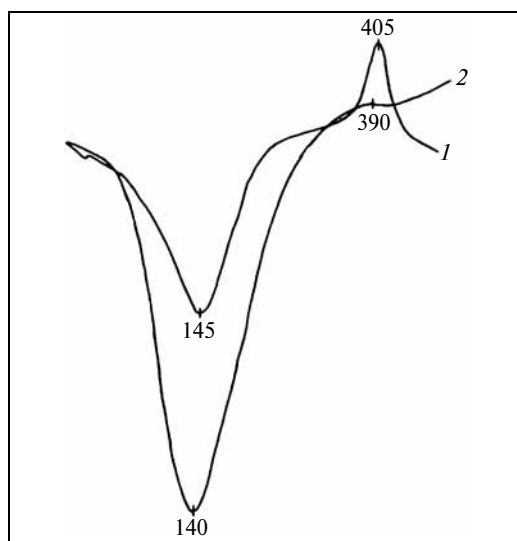
**Рис. 3.** Дифрактограммы термообработанного ЭТС-32 со скоростью нагрева 4 град/мин при: 1 — 1000 °C (выдержка 4 часа); 2 — 700 °C (выдержка 2 часа); 3 — 1000 °C (без выдержки); ● — кварц

Причем при скорости подъема температуры при нагревании 4 град/мин тетраэтоксисилан остается аморфным до 1500 °C, этилсиликат ЭТС-32 только до 900—950 °C. При достижении 1000 °C пики  $\alpha$ -кварца уже отчетливо видны (рис. 3). Отмечено, что при скорости подъема температуры 10 град/мин кристаллизация раньше начинается у  $\text{SiO}_2$  из этилсиликата, при возрастании скорости нагрева до 20 град/мин кристаллизация кремнезема уменьшается, а  $\text{SiO}_2$  из тетраэтоксисилана °C практически остается еще аморфным.

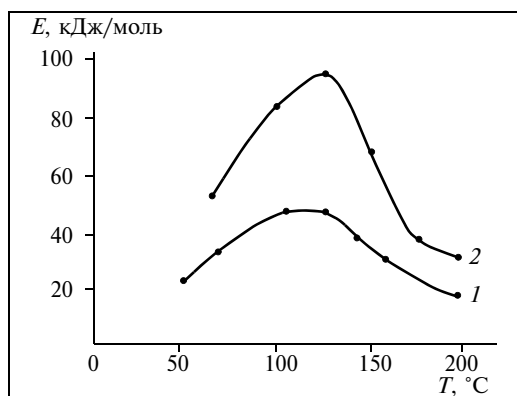
Для производства покрытий, литых изделий сложной конфигурации и неформованных огнеупоров могут быть применены связующие на основе этилсиликата с различным составом гидролизатов, в т. ч. модифицированных органическими пласти-

фикаторами. Вид связующего должен учитывать тип наполнителя, его дисперсность и характер поверхности, пористость и т. д. Опыт показывает, что для литых изделий на основе ультрадисперсных порошков, тонкодисперсных кварцевых, нитридкремниевых и карбидкремниевых порошков лучше использовать этилсиликатные связующие, полученные гидролизом воды, количество которой значительно больше стехиометрического (связующие ЭТС-32/60). Связующие стехиометрического состава (ЭТС-32/80) цельные или же разбавленные водой или водными растворами пластификаторов хорошо себя показывают при использовании в шихтах плавящихся наполнителей (электрокорунд, периклаз) и при изготовлении изделий методом прессования, при изготовлении обзак и покрытий. Поэтому большой интерес представляют процессы превращений всех этих связующих при термообработке.

**Рис. 4.**  
ДТА кривые геля ЭТС 32/60 при скорости нагрева 4 град/мин (1) и 10 град/мин (2)



**Рис. 5.**  
Энергия активации реакции дегидратации геля ЭТС 32/60 при нагревании со скоростью 10 град/мин (1) и 4 град/мин (2)



Ниже представлены результаты физико-химических исследований связующих для изготовления пропитывающих золь-гель композиций, изделий на основе порошков бескислородных соединений, кварцита и др.

Результаты термографических исследований связующих представлены на рис. 4. Как указывалось, на превращения связующих оказывает влияние скорость термообработки.

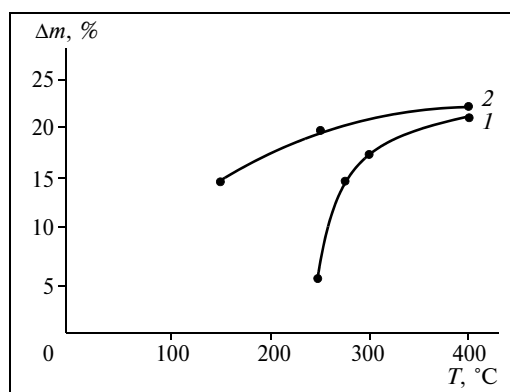
Сравнивая эндотермические эффекты на кривых ДТА связующего состава ЭТС-32/60 при разной скорости нагрева (10 град/мин и 4 град/мин) установлено, что начало реакции дегидратации в обоих случаях наступает в области температур 40—50 °С, окончание реакции происходит после 200 °С. Наблюдается небольшое смещение пика эндотермической реакции в сторону более высоких температур (со 140 до 145 °С) при увеличении скорости подъема температуры термообработки с 4 до 10 град/мин (рис. 4). Изменение энергии активации процесса дегидратации геля ЭТС 32/60 при разных скоростях термообработки показано на рис. 5. Энергия активации процесса дегидратации в случае разной скорости термообработки различна, причем с увеличением скорости подъема температуры при термообработке этого геля энергия активации реакции дегидратации уменьшается более, чем в 2 раза на пике реакции. Это объясняется тем, что при более низких скоростях термообработки реакция дегидратации, сопровождающаяся эндоэффектом, происходит с большими энергетическими затратами. При увеличении скорости нагрева, возможно, идет захват молекул воды и продуктов термодеструкции органики структурой  $\text{SiO}_2$ . В результате захваченные молекулы при термообработке не могут полностью удалиться и вследствие этого величина эндотермического эффекта должна уменьшиться. Полнота удаления продуктов гидролиза влияет на кристаллизацию  $\text{SiO}_2$ . О полноте удаления органики при термообработке свидетельствует величина экзотермического пика в области температур 390—405 °С. Из рис. 4 видно, что при меньшей скорости нагрева продукты термодеструкции удаляются в большем количестве, чем при 10 град/мин, так как величина экзотермического пика в первом случае намного выше, чем при скорости 10 град/мин. При этом при скорости нагрева 4 град/мин потери массы геля при температуре термо-

обработки  $1000^{\circ}\text{C}$  составляет 20 % против 16 % при скорости подъема температуры 10 град/мин. Ход изменения потерь массы при термообработке геля с разной скоростью подъема температуры указан на рис.6. После завершения процесса дегидратации при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  потери массы практически одинаковы. Скорость потери массы геля при скорости нагревания 10 град/мин меньше, чем при скорости термообработки 4 град/мин, поэтому площадь эндозффекта на кривой ДТА ЭТС 32/60 с большей скоростью подъема температуры при термообработке больше, чем площадь эндозффекта на кривой ДТА со скоростью 4 град/мин.

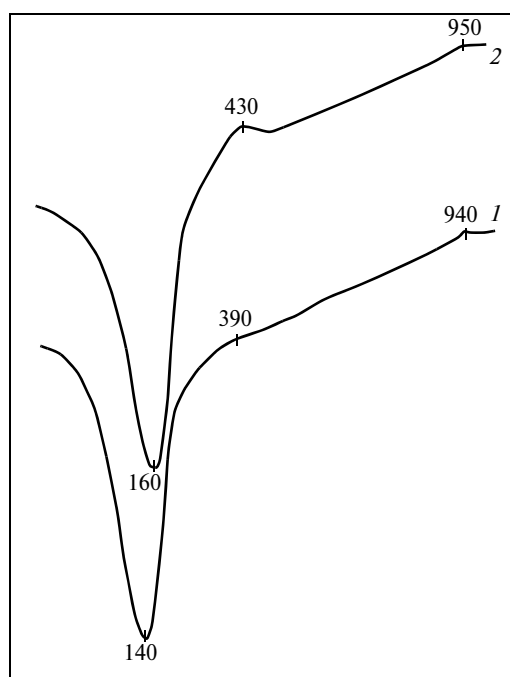
Уменьшение количества гидролизующего агента с 40 до 30 %, как известно, приводит к изменению продуктов гидролиза, а именно происходит образование иной поликремниевой кислоты [12]. Однако процессы дегидратации и термодеструкции геля в обоих случаях (рис. 7) носят идентичный характер. При этом, во-первых, величина площади эндотермического эффекта растет незначительно при дегидратации геля ЭТС 32/70 по сравнению с таким же эффектом геля ЭТС 32/60, но температура пика смещается вправо с  $140$  до  $160^{\circ}\text{C}$ , а, во-вторых, экзотермический эффект, ответственный за термодеструкцию органической части геля, не только растет, но и смещается вправо с  $390$  до  $430^{\circ}\text{C}$ . О синтезе новообразований при термообработке обоих гелей свидетельствует экзотермический эффект при  $940$  и  $950^{\circ}\text{C}$ , соответственно, для геля ЭТС 32/60 и ЭТС 32/70.

При использовании для гидролиза стехиометрического количества воды все эффекты на кривой ДТА смещаются влево (см. рис. 1).

Первый экзотермический эффект в области температур  $390\text{--}405^{\circ}\text{C}$  вызван сгоранием остатков спирта, термоокислительной деструкцией высокомолекулярных углеводов и остаточных этоксигрупп и продуктов неполного гидролиза кремнийорганических соединений. Величина эффективной энергии активации этого экзотермического эффекта также различна для гелей разного состава. Кроме этого установлено, что она также зависит от скорости термообработки гелей. При увеличении количества воды для гидролиза ЭТС-32 от 20 до 40 % энергия активации экзотермического эффекта уменьшается со 145 до 100 кДж/моль, что



**Рис. 6.** Потери массы геля ЭТС 32/60 при дегидратации при нагревании со скоростью 4 град/мин (1) и 10 град/мин (2)



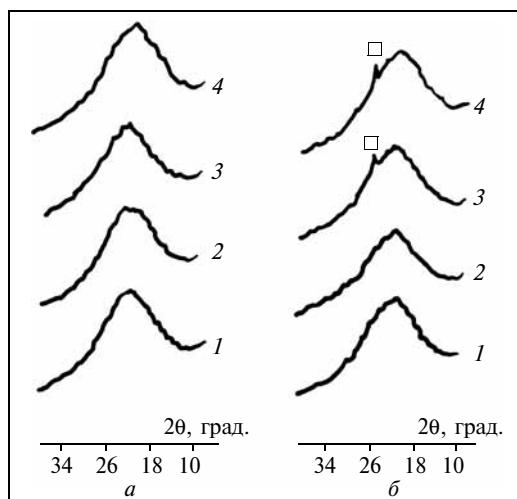
**Рис. 7.** ДТА кривые гелей ЭТС 32/60 (1) и ЭТС 32/70 (2) при скорости нагревания 10 град/мин

свидетельствует о том, что термодеструкция геля со стехиометрическим количеством воды для гидролиза этилсиликата происходит труднее, чем гелей с более рыхлой структурой, что можно объяснить разной прочностью связей продуктов поликонденсации полиэтоксисиланов и поликремниевых кислот. Степень аморфности кремнезема и кристаллизация из него  $\beta$ -кristобалита или  $\alpha$ -кварца зависит от предыстории геля и скорости термообработки.

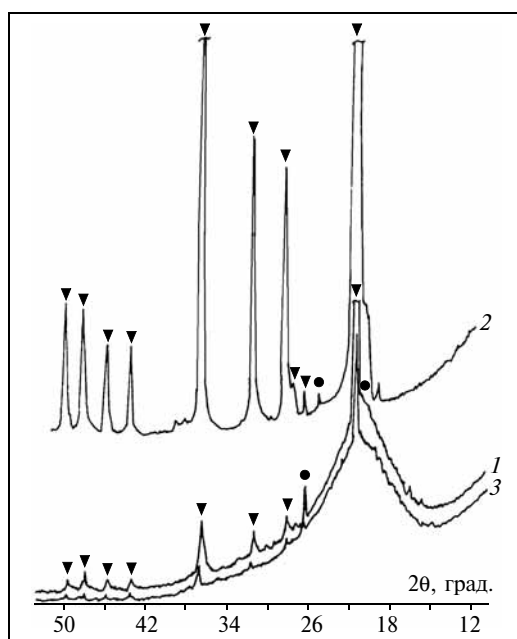
В результате термообработки гелей, полученных гидролизом этилсиликата различным количеством воды, при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  получают аморфный кремнезем, который обладает высокой реакционной способностью благодаря развитой удельной поверхности.

Механохимические превращения существенно модифицируют структуру и из-

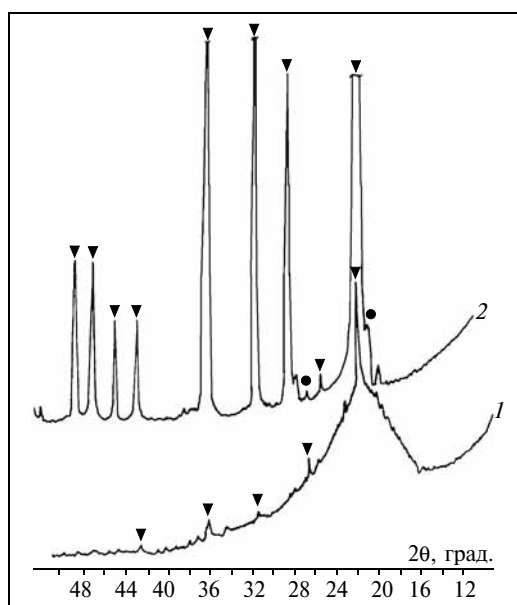
**Рис. 8.**  
Дифрактограммы геля  
измельченного без (а)  
и с добавкой ТЭОС (б)  
в течение 1 — 1, 2 — 4,  
3 — 12, 4 — 20 часов



**Рис. 9.**  
Дифрактограммы геля  
ЭТС 32/60 термообра-  
ботанного со скоростью  
нагрева 4 град/мин до  
1430 °С 1 раз (1), 2 ра-  
за (3) и до 1500 °С (2)  
▼ — β-кristобалит,  
● — α-кварц



**Рис. 10.**  
Дифрактограммы геля  
ЭТС 32/60 термообра-  
ботанного со скоростью  
нагрева 10 град/мин до  
1430 °С (1) и до 1500 °С  
(2) без выдержки  
▼ — β-кristобалит,  
● — α-кварц



меняют свойства как силикатов, так и кремнийорганических веществ.

Для исследования влияния механической активации на изменение фазового состава геля последний получали гидролизом ЭТС-32 стехиометрическим количеством воды, после поликонденсации продуктов гидролиза и золь-гель перехода гель выдерживали на воздухе в течение одного месяца, а затем измельчали в шаровой мельнице уралитовыми шарами. Измельчали пробы геля без и с добавкой 1 % алкоксида кремния, а затем определяли фазовый состав.

Исходные гели представляют собой аморфную разновидность кремнезема. Гели относятся к ряду промежуточных надмолекулярных изомеров типа β-кristобалита [13]. Аморфный кремнезем метастабилен. Как уже говорилось, полиморфные модификации кремнезема обладают не только разными, но и энергетически неравновесными структурами.

Дифрактограммы геля (рис. 8), измельченного без (а) и с добавкой (б) ТЭОС в течение разного времени, имеют рентгеноаморфное гало в области 14—32 θ, площади которых равны при условии измельчения в течение первых четырех часов помола, а дальнейшем конфигурация гало несколько изменяется, но площадь гало не увеличивается.

Сравнительный анализ показывает, что при модифицировании геля алкоксидом кремния не наблюдается увеличения аморфизации порошка кремнезема (площади гало практически одинаковы на дифрактограммах), но с введением алкоксида кремния ускоряется процесс кристаллизации аморфного  $\text{SiO}_2$ . С увеличением времени измельчения, т. е. с увеличением времени механической активации геля, растет интенсивность пика α-кварца и его ширина уменьшается, т. е. кристалличность растет [14]. Следовательно, при модифицировании ТЭОС геля в процессе измельчения гелю сообщается энергия, способствующая перестройке ближнего порядка надмолекулярной структуры и созданию более плотных кристаллов α-кварца из кремнезема, полученного в результате физико-химических превращений ТЭОС, в среде гелевого рыхлого каркаса, подобного β-кristобалиту.

При воздействии температуры на гель (катализатор гидролиза  $\text{HCl}$ )  $\text{SiO}_2$  остается в аморфном состоянии выше 1000 °С (рис. 8), и только в результате длительных выдер-

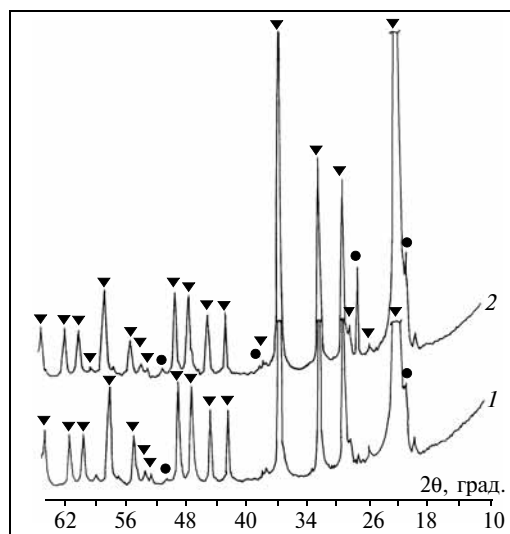
жек и при более высоких температурах (1400 °С) в результате температурного воздействия начинает кристаллизаться  $\beta$ -кристобалит независимо от скорости подъема температуры (рис. 9, 10). Исследование фазового состава термообработанного геля ЭТС 32/60 в кусках меньшего размера (со скоростью 4 град/мин до 1500 °С) показали, что кремнезем в основном кристаллизуется в виде  $\beta$ -кристобалита, в кусках более 0,06 мм —  $\text{SiO}_2$  наблюдается в виде  $\alpha$ -кварца и  $\beta$ -кристобалита (рис. 11)

Следовательно, в тонких пленках и покрытиях гель превращается в  $\beta$ -кристобалит, в толстых прослойках между зернами будет аморфный  $\text{SiO}_2$  превращаться и в  $\alpha$ -кварц при высоких температурах.

Таким образом, в процессе механического и температурного воздействия превращения геля без модификатора носят идентичный характер, с модифицирующей добавкой — различный. При этом аморфный кремнезем самой модифицирующей добавки как ТЭОС, так и ЭТС-32 и при измельчении и при термообработке кристаллизуется в  $\alpha$ -кварц, гель превращается в  $\beta$ -кристобалит. Следовательно, при термообработке геля нанореактором является полость  $\beta$ -кристобалита, а в модифицированных порошках, где присутствует ТЭОС и гель на его основе, образовавшийся в результате механо-химических превращений, нанореакторами для синтеза наноразмерных новообразований могут служить полости структуры  $\alpha$ -кварца и  $\beta$ -кристобалита.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Барамбой И.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1978. — 363 с.
2. **Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Скородумова О.Б.** и др. Повышение качества нитридкремневой керамики / Г.Д. Семченко, и др. // Аннотации стендовых докладов участников семинара Европейской комиссии, 13–16 октября 1992 г. — Киев: ИПМ НАНУ, 1992. — С. 59–60.
3. **Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Опрышко И.Н.** и др. Уплотнение тонкодисперсных модифицированных порошков SiC при прессовании // Межведомственный сб. научных трудов «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения». — Одесса: ОГМА, 1999. С. 74–77.
4. **Семченко Г.Д.** Часть 1. Получение связующих для керамических производств



**Рис. 11.** Дифрактограммы геля ЭТС 32/60 термообработанного до 1500 °С со скоростью нагрева 4 град/мин в зернах меньше 0,06 мм (1) и больше 0,06 мм (2)  
▼ —  $\beta$ -кристобалит,  
● —  $\alpha$ -кварц

золь-гель методом. Создание углеродных клатратов в гелевых кластерах // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 7. — С. 6–14.

5. **Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Дьяченко Н.П.** Синтез нитевидных кристаллов  $\beta$ -SiC и  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из золь-гель композиций // Стекло и керамика. — 1997. — № 6. — С. 21–24.
6. **Семченко Г.Д., Бережной А.С., Старолат Е.Е.** Синтез бескислородных соединений из золь-гель композиций // Тез. допов. XIII Укр. конф. з неорган. хімії. — Київ: КГУ, 1992. — Ч. 2. — С. 245.
7. **Наран-Саво И.** Неорганическая кристаллохимия. — Будапешт: Изд-во ВНР, 1963. — 504 с.
8. **Силинь А.Р., Трухин А.Н.** Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стекловидном SiO<sub>2</sub>. — Рига: «Зинатне», 1985. — 244 с.
9. **Dasilve I.R., Warren D.T.** A refinement of the structure of vitreous silica // Philos. Mag. — 1975. — V. 31. — P. 713–717.
10. **Mozzi R.Z., Warren D.T.** The structure of vitreous silica // Appl Crystallography. — 1966. — № 2. — P. 164–172.
11. **Hamann D.R.** // Phys. Rev., 1997. — V. B55.—P14784.
12. **Семченко Г.Д.** Золь-гель процесс в технологии керамики. — Харьков: БИ, 1997. — 144 с.
13. **Алесковский В.Б.** Курс химии надмолекулярных соединений. — Л.: ЛГУ, 1990. — С. 113.
14. **Семченко Г.Д., Осипова Л.В., Кобец Н.Ю.** и др. Исследование влияния механической активации гелей из гидролизованного этилсиликата // Сборник трудов «Теория и практика процессов измельчения и разделения». Ч. 1. — Одесса: ОГМА, 1995. — С. 88–91.